

AN 1993-009986 [199302] WPIDS Full-text
 DNC C1993-004494 [199321]
 TI Austenitic nickel@-molybdenum@ alloy of good corrosion resistance -
 containing iron@, chromium@, manganese@, silicon, cobalt@, phosphorus, sulphur
 etc. with small loss of ductility of heat treatment
 DC M26; M29
 IN BUETH J; BUTH J; HEUBNER U; KOEHLER M; KOEHLER M; KOHLER M
 PA (KRPP-C) KRUPP VDM GMBH
 CYC 25
 PI DE 4210997 C1 19930114 (199302)* DE 6[0] <--
 EP 563720 A1 19931006 (199340) DE 8[0]
 BR 9301417 A 19931005 (199344) PT
 AU 9335537 A 19931007 (199346) EN
 NO 9301048 A 19931004 (199348) NO
 FI 9301485 A 19931003 (199351) FI
 CZ 9300555 A3 19931215 (199405) CS
 ZA 9301990 A 19931229 (199406) EN 16
 HU 65000 T 19940328 (199417) HU
 SK 9300285 A3 19931110 (199421) SK
 JP 06212326 A 19940802 (199435) JA 5[0]
 CN 1078267 A 19931110 (199709) ZH
 CZ 282191 B6 19970514 (199726) CS
 SK 280455 B6 20000214 (200020) SK
 KR 193389 B1 19990615 (200059) KO
 ADT DE 4210997 C1 DE 1992-4210997 19920402; ZA 9301990 A ZA 1993-1990
 19930319; EP 563720 A1 EP 1993-104617 19930320; NO 9301048 A NO
 1993-1048 19930323; AU 9335537 A AU 1993-35537 19930326; KR 193389 B1 KR
 1993-4833 19930326; HU 65000 T HU 1993-921 19930330; JP 06212326 A JP
 1993-72186 19930330; CN 1078267 A CN 1993-103533 19930401; CZ 9300555 A3
 CZ 1993-555 19930401; CZ 282191 B6 CZ 1993-555 19930401; FI 9301485 A FI
 1993-1485 19930401; SK 280455 B6 SK 1993-285 19930401; BR 9301417 A BR
 1993-1417 19930402; SK 9300285 A3 SK 1993-285 19930405
 FDT CZ 282191 B6 Previous Publ CZ 9300555 A; SK 280455 B6 Previous Publ SK
 9300285 A
 PRAI DE 1992-4210997 19920402
 IC ICM C22C0019-03
 IPCR B01J0019-02 [I,A]; B01J0019-02 [I,C]; C22C0019-03 [I,A]; C22C0019-03
 [I,C]; C22C0019-05 [I,A]; C22C0019-05 [I,C]
 EPC B01J0019-02; C22C0019-03
 ICO L01J0219:02D10
 FCL C22C0019-05 G
 FTRM 4K500
 AB DE 4210997 C1 UPAB: 20050506
 Austenite Ni-Mo alloy with outstanding corrosion resistance in reducing media and
 excellent thermal stability in the range 650-950 deg.C contains (mass %) 26.0-30.0
 Mo, 1.0-7.0 Fe, 0.4-1.5 Cr, 1.5 maximum Mn, 0.05 maximum Si, 2.5 maximum Co, 0.04
 maximum P, 0.01 maximum S, 0.1-0.5 Al, 0.1 maximum Mg, 1.0 maximum Cu, 0.01 maximum
 C, 0.01 maximum N, balance Ni. Total of (C+N) is 0.015 maximum and (Al+Mg) is 0.15-0.40.
 ADVANTAGE - Small loss of ductility on heat treatment or welding
 FS CPI
 MC CPI: M26-B08; M26-B08A; M26-B08C; M26-B08J; M26-B08M

AN 118:239004 CA Full-text
OREF 118:41321a,41324a

TI Austenitic nickel-molybdenum alloys with resistance to acid corrosion

IN Koehler, Michael; Heubner, Ulrich; Bueth, Juergen

PA Krupp VDM GmbH, Germany

SO Ger., 6 pp.

CODEN: GWXXAW

DT Patent

LA German

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI DE 4210997	C1	19930114	DE 1992-4210997	19920402
IN 177987	A1	19970301	IN 1993-CA163	19930317
ZA 9301990	A	19931019	ZA 1993-1990	19930319
EP 563720	A1	19931006	EP 1993-104617	19930320 <--
R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR,	GB, IE, IT, LI, LU, NL, SE			
NO 9301048	A	19931004	NO 1993-1048	19930323
AU 9335537	A	19931007	AU 1993-35537	19930326
HU 65000	A2	19940328	HU 1993-921	19930330
JP 06212326	A	19940802	JP 1993-72186	19930330
CN 1078267	A	19931110	CN 1993-103533	19930401
CZ 282191	B6	19970514	CZ 1993-555	19930401
PL 171499	B1	19970530	PL 1993-298342	19930401
BR 9301417	A	19931005	BR 1993-1417	19930402
SK 280455	B6	20000214	SK 1993-285	19930405

PRAI DE 1992-4210997 A 19920402

AB The corrosion-resistant Ni alloys contain Mo 26-30, Fe 1.0-7.0, Cr 0.4-1.5, Mn ≤1.5, Si ≤0.05, Co ≤2.5, P ≤0.04, S ≤0.01, Al 0.1-0.5, Mg ≤0.1, Cu ≤1.0, C ≤0.01, and N ≤0.01, optionally with Fe 2-7 and Cr 1-1.5% Cr. The alloys are suitable for apparatus parts resistant to HCl, H₂SO₄, HOAc, and/or H₃PO₄.

OSC.G 3 THERE ARE 3 CAPLUS RECORDS THAT CITE THIS RECORD (3 CITINGS)

RE.CNT 1 THERE ARE 1 CITED REFERENCES AVAILABLE FOR THIS RECORD

ALL CITATIONS AVAILABLE IN THE RE FORMAT

Austenitic nickel-molybdenum alloy.

Publication number: EP0563720 (A1)

Publication date: 1993-10-06

Inventor(s): KOEHLER MICHAEL DR ING [DE]; HEUBNER ULRICH DR ING [DE]; BUETH JUERGEN DR RER NAT [DE] +

Applicant(s): KRUPP VDM GMBH [DE] +

Classification:

- international: B01J19/02; C22C19/00; C22C19/03; C22C19/05; B01J19/02;
 C22C19/00; C22C19/03; C22C19/05; (IPC1-7): C22C19/03;
 C22C19/05

- European: B01J19/02; C22C19/03

Application number: EP19930104617 19930320

Priority number(s): DE19924210997 19920402

Also published as: DE4210997 (C1) ZA9301990 (A) SK280455 (B6) PL171499 (B1) NO931048 (A)[more >>](#)**Cited documents:** US4861550 (A) US2109285 (A) DE1134205 (B) US3649255 (A) SU660408 (A1)**Abstract of EP 0563720 (A1)**

The invention relates to an austenitic nickel-molybdenum alloy of outstanding corrosion resistance in reducing media and excellent thermal stability in the temperature range between 650 and 950 DEG C, characterized by the composition (content in % by mass): Molybdenum 26.0 to 30.0% Iron 1.0 to 7.0% Chromium 0.4 to 1.5% Manganese to 1.5% Silicon to 0.05% Cobalt to 2.5% Phosphorus to 0.04% Sulphur to 0.01% Aluminium 0.1 to 0.5% Magnesium to 0.1% Copper to 1.0% Carbon to 0.01% Nitrogen to 0.01% the remainder being nickel and usual impurities resulting from smelting, the total of the contents of interstitially dissolved elements (carbon + nitrogen) being limited to a maximum of 0.015% and the total of the elements (aluminium + magnesium) having been adjusted within the limits 0.15 to 0.40%. The alloy is particularly suitable as a material for components of chemical plant, which require particular resistance to reducing media such as hydrochloric acid, gaseous hydrogen chloride, sulphuric acid, acetic acid and phosphoric acid.

Molybdenum	26.0 bis 30.0 %
nickel	1.0 bis 7.0 %
Chromium	0.4 bis 1.5 %
Mangan	0.4 bis 1.5 %
Silizium	0.4 bis 0.65 %
Kobalt	0.1 bis 2.5 %
Phosphor	0.04 bis 0.14 %
Schwefel	0.01 bis 0.011 %
Aluminium	0.1 bis 0.5 %
Magnesium	0.1 bis 0.15 %
Kupfer	0.1 bis 1.0 %
Kohlenstoff	0.01 bis 0.015 %
Sauerstoff	0.04 bis 0.31 %

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

1) Family number: 8394410 (EP0563720A)

Title: AUSTENITIC NICKEL-MOLYBDENUM ALLOY,
AUSTENITISCHE NICKEL-MOLYBDAEN-LEGIERUNG. ALLIAGE AUSTENITIQUE NICKEL-MOLYBDENE.

Abstract:

Source: EP0563720A The invention relates to an austenitic nickel-molybdenum alloy of outstanding corrosion resistance in reducing media and excellent thermal stability in the temperature range between 650 and 950 degrees C, characterized by the composition (content in percent by mass): Molybdenum 26.0 to 30.0 percent Iron 1.0 to 7.0 percent Chromium 0.4 to 1.5 percent Manganese to 1.5 percent Silicon to 0.05 percent Cobalt to 2.5 percent Phosphorus to 0.04 percent Sulphur to 0.01 percent Aluminium 0.1 to 0.5 percent Magnesium to 0.1 percent Copper to 1.0 percent Carbon to 0.01 percent Nitrogen to 0.01 percent the remainder being nickel and usual impurities resulting from smelting, the total of the contents of interstitially dissolved elements (carbon + nitrogen) being limited to a maximum of 0.015 percent and the total of the elements (aluminium + magnesium) having been adjusted within the limits 0.15 to 0.40 percent. The alloy is particularly suitable as a material for components of chemical plant, which require particular resistance to reducing media such as hydrochloric acid, gaseous hydrogen chloride, sulphuric acid, acetic acid and phosphoric acid.

Molybdän	26.0 bis 30,0 %
Eisen	1,0 bis 7,0 %
Chrom	0,4 bis 1,5 %
Mangan	bis 1,5 %
Silicium	bis 0,05 %
Kobalt	bis 2,5 %
Phosphor	bis 0,04 %
Schwefel	bis 0,01 %
Aluminium	0,1 bis 0,5 %
Magnesium	bis 0,1 %
Kupfer	bis 1,0 %
Kohlenstoff	bis 0,01 %
Stickstoff	bis 0,01 %

Die Erfindung betrifft eine austenitische Nickel-Molybdaen-Legierung mit hervorragender Korrosionsbestaendigkeit in reduzierenden Medien und einer ausgezeichneten thermischen Stabilitaet im Temperaturbereich zwischen 650 und 950 degrees centigrade, gekennzeichnet durch die Zusammensetzung (percent Massengehalt): Molybdaen, 26,0 bis 30,0 percent ; Eisen, 1,0 bis 7,0 percent ; Chrom, 0,4 bis 1,5 percent ; Mangan, bis 1,5 percent ; Silicium, bis 0,05 percent ; Kobalt, bis 2,5 percent ; Phosphor, bis 0,04 percent ; Schwefel, bis 0,01 percent ; Aluminium, 0,1 bis 0,5 percent ; Magnesium, bis 0,1 percent ; Kupfer, bis 1,0 percent ; Kohlenstoff, bis 0,01 percent ; Stickstoff, bis 0,01 percent Rest Nickel und uebliche erschmelzungsbedingten Verunreinigungen, wobei die Summe der Gehalte an interstitiell geloesten Elementen (Kohlenstoff + Stickstoff) auf maximal 0,015 percent beschaenkt und die Summe der Elemente (Aluminium + Magnesium) in den Grenzen 0,15 bis 0,40 percent eingestellt ist. Sie eignet sich besonders als Werkstoff fuer Bauteile von Chemie-Anlagen, die eine besondere Bestaendigkeit gegeneuber reduzierenden Medien wie Salzsaeure, gasfoermiger Chlorwasserstoffen, Schwefelsaeure, Essigsaeure und Phosphorsaeure erfordern.

International class (IPC 8-9): B01J19/02 C22C19/00 C22C19/03 C22C19/05 C22C23/00 C22C36/02
C22C36/04 C22C38/06 C22C38/10 C22C38/12 C22C38/21 (Advanced/Invention);
B01J19/02 C22C19/00 C22C19/03 C22C19/05 C22C23/00 C22C38/02 C22C38/04 C22C38/06 C22C38/10
C22C38/15 C22C38/20 C22C38/22 (Core/Invention)

International class (IPC 1-7): B01J B01J19/02 C22C C22C19/00 C22C19/03 C22C19/05 C22C27/04
C22C32/00 C22C36/02 C22C38/04 C22C38/06 C22C38/10 C22C38/12 C22C38/15 C22C38/20 C22C38/22

European class: B01J19/02 C22C19/03 L01J219/02D10

Family:	Publication number	Publication date	Application number	Application date
	AU199335537 A1	19931007	AU19930035537	19930326
	BRP19301417 A	19931005	BR1993PI01417	19930402
	CN1078267 A	19931110	CN19931003533	19930401
	CZ2282191 B6	19970514	CZ19930000555	19930401

CZ9300555 A3	19931215	CZ19930000555	19930401
DE4210997 C1	19930114	DE19924210997	19920402
EP0563720 A1	19931006	EP19930104617	19930320
FI931485 A	19931003	FI19930001485	19930401
FI931485 A0	19930401	FI19930001485	19930401
HU65000 A2	19940328	HU19930000921	19930330
HU9300921 A0	19930628	HU19930000921	19930330
IN177987 A	19970301	IN1993CA00163	19930317
JP6212626 A2	19940802	JP19930072186	19930330
MK9301786 A1	19940131	MX19930001786	19930330
NO931048 A	19931004	NO19930001048	19930323
NO931048 A0	19930323	NO19930001048	19930323
PL171499 B1	19970530	PL19930298342	19930401
PL298342 A1	19931004	PL19930298342	19930401
SK230455 B6	20000214	SK19930000285	19930405
SK28593 A3	19931110	SK19930000285	19930405
ZA9301990 A	19931019	ZA19930001990	19930319

Priority: DE19924210997 19920402 IN1993CA00163 19930317

Cited documents: DE1134205, AT293134, US2109285, US4861550, US3649255, SU660408,

Assignee(s): (std): KRUPP VDM GMBH

Assignee(s): KRUPP VDM GMBH DE ; KRUPP VDM GMBH 5980 WERDOHL DE

Inventor(s): (std): BUETH JUERGEN ; BUETH JUERGEN DR ; BUETH JUERGEN DR RER NAT ; BUTH JURGEN ; BUTH JURGEN DR RER NAT ; HEUBNER ULRICH ; HEUBNER ULRICH DR ; HEUBNER ULRICH DR ING ; HEUBNER ULRICH ING ; KOEHLER MICHAEL ; KOHLER MICHAEL ; KOHLER MICHAEL DR ING ; KOHLER MICHAEL ; KOEHLER MICHAEL DR ; KOEHLER MICHAEL DR ING ; MIHYAERU KEERA ; URURITSUHI HOIBUNAA ; YURUGEN BIYUUTO

Inventor(s): ULRICH HEUBNER ; KOEHLER MICHAEL DR ING 5860 ISERLOHN DE ; MICHAEL KOEHLER ; MICHAEL KOHLER ; KOEHLER MICHAEL DE ; JUERGEN BUETH ; JURGEN BUTH ; HEUBNER ULRICH DR ING 5980 WERDOHL DE ; HEUBNER ULRICH DE ; DR JUERGEN BUETH ; DR MICHAEL KOEHLER ; DR ULRICH HEUBNER ; BUETH JUERGEN DR RER NAT 5990 ALTENA DE ; BUETH JUERGEN DE

Designated states: AT BE CH DE DK ES FR GB IE IT LI LU NL SE



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 563 720 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93104617.1

(51) Int. Cl.⁵: **C22C 19/05, C22C 19/03**

(22) Anmelddatag: **20.03.93**

(30) Priorität: **02.04.92 DE 4210997**

W-5860 Iserlohn(DE)

Erfinder: **Heubner, Ulrich, Dr. Ing.**

Borgheller Strasse 28

W-5980 Werdohl(DE)

Erfinder: **Büth, Jürgen Dr. rer. nat.**

Freih.v.Stein-Strasse 5

W-5990 Altena(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.10.93 Patentblatt 93/40

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack Patentanwälte**

Postfach 14 01 61

Schumannstrasse 97

D-40237 Düsseldorf (DE)

(32) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IE IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **Krupp VDM GmbH**
Plettenberger Strasse 2
D-58791 Werdohl(DE)

(72) Erfinder: **Köhler, Michael, Dr. Ing.**
Oestrlicher Strasse 173

(54) Austenitische Nickel-Molybdän-Legierung.

(57) Die Erfindung betrifft eine austenitische Nickel-Molybdän-Legierung mit hervorragender Korrosionsbeständigkeit in reduzierenden Medien und einer ausgezeichneten thermischen Stabilität im Temperaturbereich zwischen 650 und 950 °C, gekennzeichnet durch die Zusammensetzung (% Massengehalt):

Molybdän	26,0 bis 30,0 %
Eisen	1,0 bis 7,0 %
Chrom	0,4 bis 1,5 %
Mangan	bis 1,5 %
Silicium	bis 0,05 %
Kobalt	bis 2,5 %
Phosphor	bis 0,04 %
Schwefel	bis 0,01 %
Aluminium	0,1 bis 0,5 %
Magnesium	bis 0,1 %
Kupfer	bis 1,0 %
Kohlenstoff	bis 0,01 %
Stickstoff	bis 0,01 %

Rest Nickel und übliche erschmelzungsbedingten Verunreinigungen, wobei die Summe der Gehalte an interstitiell gelösten Elementen (Kohlenstoff + Stickstoff) auf maximal 0,015 % beschränkt und die Summe der Elemente (Aluminium + Magnesium) in den Grenzen 0,15 bis 0,40 % eingestellt ist.

Sie eignet sich besonders als Werkstoff für Bauteile von Chemie-Anlagen, die eine besondere Beständigkeit gegenüber reduzierenden Medien wie Salzsäure, gasförmiger Chlorwasserstoffen, Schwefelsäure, Essigsäure und Phosphorsäure erfordern.

EP 0 563 720 A1

EP 0 563 720 A1

Die Erfindung betrifft eine austenitische Nickel-Molybdän-Legierung mit einer ausgezeichneten Gefügestabilität im Temperaturintervall von 650 bis 950 °C und ihre Verwendung für Bauteile, die eine hohe Korrosionsbeständigkeit insbesondere gegen Salzsäure in weiten Konzentrations- und Temperaturbereichen, in Schwefelsäure und in anderen reduzierenden Medien besitzen müssen.

Metallisches Molybdän ist auch bei höheren Temperaturen ungewöhnlich beständig gegenüber der Korrosion durch sogenannte reduzierende Medien wie Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Obwohl wissenschaftlich nicht korrekt, hat sich die Bezeichnung reduzierend für solche korrosive Medien eingebürgert, in denen das Wasserstoffion das alleinige Oxidationsmittel darstellt. Dies führte zur Entwicklung von Nickel-Molybdän-Legierungen, die aufgrund des relativ hohen Molybdän-Gehaltes eine gute Beständigkeit in reduzierenden Lösungen aufweisen (W. Z. Friend, Corrosion of Nickel and Nickel-Base Alloys, John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto, 1980, S. 248-291). Ihre gute Beständigkeit in reduzierenden Säuren beruht dabei auf der niedrigen Korrosionsgeschwindigkeit im aktiven Zustand, die durch das Legierungselement Molybdän bewirkt wird. So konnten bereits Uhlig u. Mitarbeiter (J. Electrochem. Soc. Vol. 110, (1963) 650) anhand von anodischer Polarisation in 0,01 N Schwefelsäure bei 25 °C zeigen, daß in Nickel-Molybdän-Legierungen mit Molybdängehalten $\geq 15\%$ das Korrosionspotential stark abnimmt. Noch deutlicher zeigt sich der positive Einfluß des Molybdäns in Nickel-Molybdän-Legierungen bei der Prüfung in Salzsäure. Flint (Metallurgica, Vol. 62 (373), 195 November 1960) berichtete über die Aufnahme von galvanostatischen anodischen Polarisationskurven in unbelüfteter 5%iger Salzsäure (30 °C) und zeigte, daß bis zu einer Zugabe von 20 % Molybdän die relativ stärkste Verbesserung zu verzeichnen war, aber auch Gehalte bis zu 30 % Molybdän verschoben das Korrosionspotential weiter in Richtung auf die edlere Seite.

Die bekannten Nickel-Molybdän-Legierungen NiMo30 und NiMo28 gemäß Tabelle 1 resultierten aus den Bemühungen, Werkstoffe mit einer sehr guten Beständigkeit unter reduzierenden Bedingungen zu entwickeln. Üblicherweise werden diese Legierungen im lösungsgeglühten und abgeschreckten Zustand geliefert, um ein Maximum an Korrosionsbeständigkeit zu gewährleisten. Es zeigte sich aber, daß im geschweißten Zustand insbesondere die Legierung NiMo30 für interkristalline Korrosion in der Wärme-Einfluß-Zone anfällig war. Die Legierungsoptimierung in Hinblick auf die Elemente Kohlenstoff und Silizium führten in den 70er Jahren zu einer Verbesserung der Schweißbarkeit (F. G. Hodge u. a., Materials Performance, Vol. 15 (1976) 40-45). Gleichzeitig wurde der Eisengehalt auf möglichst niedrige Gehalte eingeschränkt, um die Ausscheidungsgeschwindigkeit für Karbide zu reduzieren (Svistunova, "Molybdenum in Nickel-Base Corrosion-Resistant Alloys", Soviet-American Symposium, Moskau, 17-18. Januar 1973). Verarbeitungsprobleme bei der Fertigung großer Komponenten für den Chemie-Apparatebau konnten jedoch nicht ausgeräumt werden, da der Werkstoff zur Warmrißbildung neigt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine korrosionsbeständige und schweißbare Nickel-Molybdän-Legierung zu schaffen, die bei durchzuführenden Wärmebehandlungen und beim Schweißen nicht zu übermäßigem Duktilitätsverlust oder sogar zur Warmrißbildung neigt.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine austenitische Nickel-Molybdän-Legierung, bestehend aus (in % Massengehalt):

40	Molybdän	26,0 bis 30,0 %
	Eisen	1,0 bis 7,0 %
	Chrom	0,4 bis 1,5 %
	Mangan	bis 1,5 %
	Silicium	bis 0,05 %
	Kobalt	bis 2,5 %
	Phosphor	bis 0,04 %
	Schwefel	bis 0,01 %
	Aluminium	0,1 bis 0,5 %
	Magnesium	bis 0,1 %
45	Kupfer	bis 1,0 %
	Kohlenstoff	bis 0,01 %
	Stickstoff	bis 0,01 %
50		

Rest Nickel und üblichen erschmelzungsbedingten Verunreinigungen, wobei die Summe der Gehalte an interstitiell gelösten Elementen (Kohlenstoff + Stickstoff) auf maximal 0,015 % beschränkt und die Summe der Elemente (Aluminium + Magnesium) in den Grenzen 0,15 bis 0,40 % eingestellt ist.

Vergleicht man die erfindungsgemäße Legierung mit dem in Tabelle 1 in Form der Legierungen NiMo30 und NiMo28 wiedergegebenen Stand der Technik, so wird deutlich, daß sich die erfindungsgemäße Legierung vom Stand der Technik durch ihre Gehalte von 0,1 bis 0,5 % Aluminium und bis zu 0,1 % Magnesium abhebt, die beide in der Summe auf 0,15 bis 0,40 % eingestellt sein müssen. Es hat sich herausgestellt, daß es damit möglich ist, den Kohlenstoffgehalt gegenüber dem vorbekannten Stand der Technik zu halbieren, nämlich von bisher max. 0,02 % auf erfindungsgemäß max. 0,01 %. Damit kann die gemäß früherer Lehre erforderliche Einschränkung des Eisengehaltes auf max. 2,0 %, wie sie in der heute üblichen Legierung NiMo28 praktiziert wurde, entfallen. Das ergibt sich daraus, daß die Neigung zur Karbidausscheidung schon alleine durch den geringen Kohlenstoffgehalt nun so gering ist, daß ihre Beschleunigung durch gleichzeitig vorhandenes Eisen gemäß früherer Lehre unerheblich wird. Die obere Grenze von 7,0 % für den Eisengehalt war in der Legierung NiMo30 wegen sich sonst zu stark vermindernder Korrosionsbeständigkeit eingeführt worden. Sie wird auch für die erfindungsgemäße Legierung vorgesehen. Darüber hinaus wird für die erfindungsgemäße Legierung eine untere Begrenzung des Eisengehalts auf mindestens 1,0 % eingeführt. Damit läßt sich eine so weitgehende Verzögerung des sonst bei thermischer Beanspruchung im Chemie-Apparatebau, beispielsweise beim Schweißen eintretenden Duktilitätsverlustes, erreichen, daß die bei diesem Werkstoff gefürchtete Rißbildung praktisch vermieden werden kann.

Dies wird für die erfindungsgemäße Legierung nachfolgend anhand von Versuchsergebnissen erläutert. Die 3 Ausführungsbeispiele der erfindungsgemäßen Legierung A, B und C in Tabelle 1 wurden zu Blechen von 12 mm Dicke gewalzt, lösungsgeglüht und anschließend in Wasser abgeschreckt. Sodann wurde ihre thermische Stabilität durch eine Auslagerung von 0,1 bis 8 h Dauer im Temperaturbereich zwischen 650 und 950 °C durch Prüfung der Kerbschlagarbeit an ISO-V-Proben ermittelt und der thermischen Stabilität einer dem Stand der Technik entsprechenden NiMo28 Legierung gegenübergestellt. Diese dem Stand der Technik entsprechende NiMo28-Legierung hatte mit nur 0,11 % einen Eisengehalt von weniger als 1 %, während die 3 Ausführungsbeispiele der erfindungsgemäßen Legierung sich gemäß Tabelle 2 durch Eisengehalte von 1,13 %, 1,75 % und 5,86 % aufweisen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Greift man dort beispielhaft den Einfluß einer Auslagerung bei 700 °C heraus, so erkennt man, daß die dem Stand der Technik entsprechende Legierung NiMo28 nach 0,1 h eine Kerbschlagarbeit von 225 Joule aufweist, die mit zunehmender Auslagerungszeit auf 38 Joule nach 8 h abfällt. Demgegenüber liegt die erfindungsgemäße Legierung A nach 0,1 h bei 700 °C mit > 300 Joule deutlich höher, sie liegt selbst nach Iständiger Auslagerungszeit mit 179 Joule noch weit über der dem Stand der Technik entsprechenden Legierung NiMo28 und fällt erst nach 8 h auf etwas niedrigere Werte ab als jene dort ausweist. Eine gegenüber dem Stand der Technik ähnlich verzögerte Duktilitätsabnahme gilt für die erfindungsgemäße Legierung B, und insbesondere für Legierung C mit einem Fe-Gehalt von 5,86 %.

Noch deutlich wird der Vorteil der erfindungsgemäßem Legierung, wenn man beispielhaft den Einfluß einer Auslagerung bei 800 °C betrachtet. Hier liegt die Kerbschlagarbeit der dem Stand der Technik entsprechenden Legierung NiMo28 schon nach 0,1 h bei nur 35 Joule, während die Ausführungsbeispiele A und B der erfindungsgemäßen Legierung noch über 200 Joule liegen. Mit fortschreitender Auslagerungszeit fällt die Kerbschlagarbeit der dem Stand der Technik entsprechenden Legierung NiMo28 auf nur 13 Joule nach 8 h ab, während die Ausführungsbeispiele A, b und C der erfindungsgemäßen Legierung dort immer noch bei rd. 150 Joule liegen.

Ergänzend wurden nach einständiger Auslagerung bei 700 °C die mechanischen Kennwerte im Zugversuch ermittelt und in Tabelle 3 wiedergegeben. Man erkennt dort, daß das Ausführungsbeispiel B der erfindungsgemäßen Legierung auch nach einer derartigen thermischen Beanspruchung noch eine Bruchdehnung A_{δ} von 24 % und eine Brucheinschnürung Z von 26 % aufweist. Gleich gute Ergebnisse weist die Legierung C auf.

Die Korrosionsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Legierung C wurde im Vergleich zu der dem Stand der Technik entsprechenden Legierung NiMo28 geprüft. Als Prüfmedium dienten Salzsäurelösungen, wie sie für die Nickel-Molybdän-Legierungen üblicherweise zur Anwendung kommen, um ihre Tauglichkeit für den praktischen Einsatz zu testen. Für die erfindungsgemäße Legierung wurde dabei das Ausführungsbeispiel C mit dem hohen Eisengehalt von 5,86 % gewählt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Man erkennt, daß bei Prüfung auf interkristalline Korrosion (IK) gemäß dem Verfahren nach Stahl-Eisen-Prüfblatt (SEP) 1877, Verfahren III, die erfindungsgemäße Legierung keine interkristalline Korrosion (IK) erkennen läßt. Im Fall der Prüfung nach DuPont-Spezifikation SW 800 M ist der Korrosionsabtrag der erfindungsgemäßen Legierung geringer als der Korrosionsabtrag, welcher mit der Legierung NiMo28 maximal erzielt werden darf. Auch bei der Prüfung an geschweißten Bolzen gemäß der ebenfalls für die Nickel-Molybdän-Legierungen häufig geforderten Lummus-Spezifikation liegt die erfindungsgemäße Legie-

EP 0 563 720 A1

rung selbst bei dem hohen Eisengehalt des Ausführungsbeispiels C von 5,86 % gut im üblicherweise erwarteten Rahmen. In Verbindung mit dem geringen Duktilitätsverlust bei thermischer Beanspruchung kann die erfindungsgemäße Legierung damit auch für geschweißte Bauteile ohne Wärmenachbehandlung Anwendung finden.

5 Demnach stehen mit der erfindungsgemäßen Legierung in Hinblick auf die thermische Stabilität zu erzielenden Vorteile keine Nachteile in Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit gegenüber. Die Korrosionsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Legierung ist bei Anwendung der hier üblicherweise anzuwendenden Testmedien vielmehr ausgezeichnet.

10 Der Chromgehalt der erfindungsgemäßen Legierung liegt bei 0,4 bis 1,5 %, da Chromgehalte dieser Höhe gleichfalls den Duktilitätsverlust der Legierung bei thermischer Beanspruchung vermindern.

Die Zusätze an Aluminium und Magnesium in der erfindungsgemäßen Höhe dienen zur Desoxidation der erfindungsgemäßen Legierung und ermöglichen es, den in Nickel-Basis-Legierungen allgemein als schädlich bekannten Gehalt an Schwefel durch wirksame Entschwefelungsmaßnahmen unter reduzierenden Bedingungen gegenüber dem Stand der Technik von bisher max. 0,03 auf max. 0,01 % weiter zu 15 erniedrigen. Auch der Gehalt des in Nickel-Basis-Legierungen bekanntermaßen die Karbidausscheidungen beschleunigenden Siliziums kann bei Zugabe von Aluminium und Magnesium von bisher max. 0,1 auf erfindungsgemäß max. 0,05 % erniedrigt werden. Um die Warmumformbarkeit zu verbessern, wird über die Einschränkung des Kohlenstoffgehalts hinausgehend auch der Stickstoffgehalt auf max. 0,01 % und die Summe an Kohlenstoff plus Stickstoff auf max. 0,015 % beschränkt.

20 Die Elemente Kobalt, Mangan, Kupfer und Phosphor beeinflussen in den angegebenen Höchstgrenzen die guten Werkstoffeigenschaften der erfindungsgemäßen Legierung nicht. Diese Elemente können bei der Erschmelzung über die Einsatzstoffe eingebracht werden.

25 Die erfindungsgemäße Legierung zeichnet sich durch gute Schweißbarkeit und Korrosionsbeständigkeit aus. Sie besitzt eine ausgezeichnete Gefügestabilität im Temperaturintervall von 650 bis 950 °C und eignet sich für den Apparatebau auch aus dickwandigen geschweißten Bauteilen in der Chemie.

30

35

40

45

50

55

EP 0 563 720 A1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1 : Beispiele für die chemische Zusammensetzung erfundengemäßer Legierungen im Vergleich zu den Legierungen NiMo30 und NiMo28 nach dem Stand der Technik. Alle Angaben in % Massengehalt.

	Mo	Ni	Fe	Cr	Mn	Si	Co	P	S	Al	Mg	Cu	C	N	V
NiMo30 *	26-30	Rest	4,0-7,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 2,5	≤ 0,04	≤ 0,03	-	-	≤ 0,50	≤ 0,05	-	0,2-0,
NiMo28 **	26-30	Rest	≤ 2,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 0,10	≤ 1,0	≤ 0,04	≤ 0,03	-	-	-	≤ 0,02	-	-
Legierung A +	27,6	Rest	1,13	0,47	0,42	0,01	0,05	0,003	0,002	0,30	0,012	0,03	0,003	0,003	-
Legierung B +	26,6	Rest	1,75	0,68	0,68	0,01	0,05	0,002	0,002	0,24	0,005	0,02	0,003	0,004	-
Legierung C +	27,0	Rest	5,86	0,71	0,60	0,03	0,10	0,010	0,001	0,28	0,011	0,13	0,006	0,005	-

*) Deutsche Werkstoff-No. 2.4810, UNS N 10001, Sollanalyse

**) Deutsche Werkstoff-No. 2.4617, UNS N 10665, Sollanalyse

+) Erfundengemäße Legierungen, Ist-Analysen

EP 0 563 720 A1

Tabelle 2

Der Einfluß von Auslagerungszeit und Auslagerungstemperatur auf die Kerbschlagarbeit (ISO-V-Proben) der in Tabelle 1 dargestellten Legierungen								
Legierung	Zeit h	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C
NiMo28 A B C	0,1	212	225	69	35	79	175	188
		>300	>300	>300	274	256	243	236
		247	233	213	203	203	212	210
NiMo28 A B C	0,2	211	201	184	173	160	151	154
		250	189	49	18	67	195	177
		>300	>300	252	258	239	231	238
NiMo28 A B C	0,5	234	227	208	218	205	207	210
		206	186	186	168	156	150	148
		208	188	167	157	150	145	148
NiMo28 A B C	1	226	125	31	17	71	188	155
		>300	270	179	238	229	218	221
		237	207	240	205	212	196	200
NiMo28 A B C	8	230	207	188	197	194	208	208
		189	194	165	150	140	140	132
		155	143	140	147	111	102	94
Legierungen A bis C erfindungsgemäß								

Tabelle 3

Prüfung der Duktilität der erfindungsgemäßen Legierungen B und C im Warmzugversuch bei 700 °C nach einer vorausgegangenen Auslagerung über 1 h, im Vergleich zum Stand der Technik (NiMo28).					
Werkstoff nach Tabelle 1	R _{p0,2} N/mm ²	R _{p1,0} N/mm ²	R _m N/mm ²	A ₅ %	Z %
NiMo28	570	n.b.	n.b.	5	2
Legierung B	259	294	479	24	26
Legierung C	287	312	519	22	23

45

50

55

Tabelle 4: Prüfung des Korrosionsverhaltens der erfindungsgemäßen Legierung C im Vergleich zum Werkstoff NiMo28

5

1. Prüfung nach SEP 1877 Verfahren III
(10%ige Salzsäurelösung, 24 h, siedend)

10

Werkstoff nach Tabelle 1	IK-Angriff und IK > 50 µm
NiMo28	kein IK
erfindungsgemäße Legierung C	kein IK

20

2. Prüfung nach DuPont-Spezifikation SW 800 M
(20%ige Salzsäurelösung 24 h, siedend)

25

Werkstoff nach Tabelle 1	Massenverlust (Korrosionsrate)
NiMo28	$\leq 0,020 \text{ inch/month} (\approx 0,61 \text{ mm/a})$
erfindungsgemäße Legierung C	$0,018 \text{ inch/month} (\approx 0,55 \text{ mm/a})$

35

3. Prüfung nach Lummus-Spezifikation
(geschweißte Probe, 20%ige Salzsäure, 100 h bei 149°C in Autoklaven)

40

Werkstoff nach Tabelle 1	IK-Angriff in WEZ	Massenverlust
NiMo28	$\leq 175 \mu\text{m}$	kein Grenzwert typ. 2-3 mm/a
erfindungsgemäße Legierung C	90 µm	2,8 mm/a

45

Patentansprüche

50

1. Austenitische Nickel-Molybdän-Legierung mit hervorragender Korrosionsbeständigkeit in reduzierenden Medien und einer ausgezeichneten thermischen Stabilität im Temperaturbereich zwischen 650 und 950 °C, gekennzeichnet durch die Zusammensetzung (% Massengehalt):

55

EP 0 563 720 A1

5	Molybdän Eisen Chrom Mangan Silicium Kobalt Phosphor Schwefel Aluminium Magnesium Kupfer Kohlenstoff Stickstoff	26,0 bis 30,0 % 1,0 bis 7,0 % 0,4 bis 1,5 % bis 1,5 % bis 0,05 % bis 2,5 % bis 0,04 % bis 0,01 % 0,1 bis 0,5 % bis 0,1 % bis 1,0 % bis 0,01 % bis 0,01 %
---	---	--

15

Rest Nickel und übliche erschmelzungsbedingten Verunreinigungen, wobei die Summe der Gehalte an interstitiell gelösten Elementen (Kohlenstoff + Stickstoff) auf maximal 0,015 % beschränkt und die Summe der Elemente (Aluminium + Magnesium in den Grenzen 0,15 bis 0,40 % eingestellt ist.

20

- 2. Austenitische Nickel-Molybdän-Legierung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Eisengehalt auf 2 bis 7% eingeschränkt ist.
- 3. Austenitische Nickel-Molybdän-Legierung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Eisengehalt zwischen 2 % und 4 % liegt.

25

- 4. Austenitische Nickel-Molybdän-Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Chromgehalt bei 1,0 bis 1,5 % liegt.
- 5. Verwendung einer Nickel-Molybdän-Legierung gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als Werkstoff für Bauteile von Chemie-Anlagen, die eine besondere Beständigkeit gegenüber reduzierenden Medien wie Salzsäure, gasförmigen Chlorwasserstoffen, Schwefelsäure, Essigsäure und Phosphorsäure erfordern.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 4617

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Bezeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der nachgeliehenen Teile	Betreff/Ausspruch	KLASSEFAKTION DER ANMELDUNG (Int. CL.S)
X	US-A-4 861 550 (YOSHIDA ET AL.) *Patentansprüche 1-7; "Table 1", nr.10, 34 ; Spalte 1, Zeilen 16-31 und 52-68; Spalte 2, "(c)Fe"; Spalte 3 ,"(g) Unavoidable impurities"** ---	1-5	C22C19/05 C22C19/03
A	US-A-2 109 285 (BROWN) * das ganze Dokument *	1-5	
A	DE-B-1 134 205 (INTERNATIONAL NICKEL COMPANY) * das ganze Dokument *	1-5	
A	& US-A-2 959 480 (FLINT) ---	1-5	
A	US-A-3 649 255 (ECER) *Patentansprüche 1,2; Spalte 1, Zeilen 4-26 ; Spalte 2, Zeilen 30-55 *	1-5	
A	SU-A-660 408 (SVISTOUNOVA ET AL.) * das ganze Dokument *	1-4	
	-----		RECHERCHIERTE SACHGEWERTE (Int. CL.S)
			C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchierort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	14 MAI 1993	LIPPENS	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundzüge E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtchriftliche Offenbarung P : Zwischenfazit			